

## NEJISTOTA STANOVENÍ TEPLoty VZNÍCENÍ HOŘLAVÝCH PLYNŮ A PAR PARABOLICKOU METODOU PODLE ČSN EN 14522

### UNCERTAINTY OF DETERMINATION OF THE AUTO-IGNITION TEMPERATURE OF FLAMMABLE GASES OR VAPOURS BY SO- CALLED PARABOLIC METHOD ACCORDING TO THE ČSN EN 14522

#### Abstrakt

Příspěvek charakterizuje parabolickou metodu stanovení teplot  $T$  vznícení podle ČSN EN 14522. Uvádí postup odhadu parametrů  $a$ ,  $b$  parabolické křivky a nejistoty odhadu výsledné teploty vznícení.

**Klíčová slova:** teplota vznícení ( $t_v$ ), ČSN EN14522, odhad parametrů paraboly ( $a$ ,  $b$ ), odhady rozptylu a intervalu spolehlivosti  $t_v$

#### Abstract

This article characterizes a parabolic method for determining the auto-ignition temperature according to the ČSN EN 14522. It presents a procedure of estimate of the  $a$ ,  $b$  parameters of a parabolic curve and the uncertainty of estimate of resultant auto-ignition temperature.

**Key words:** auto-ignition temperature, ČSN EN 14522, estimate of the  $a$ ,  $b$  parameters of a parabolic curve, estimate of variance and confidence interval

#### Úvod

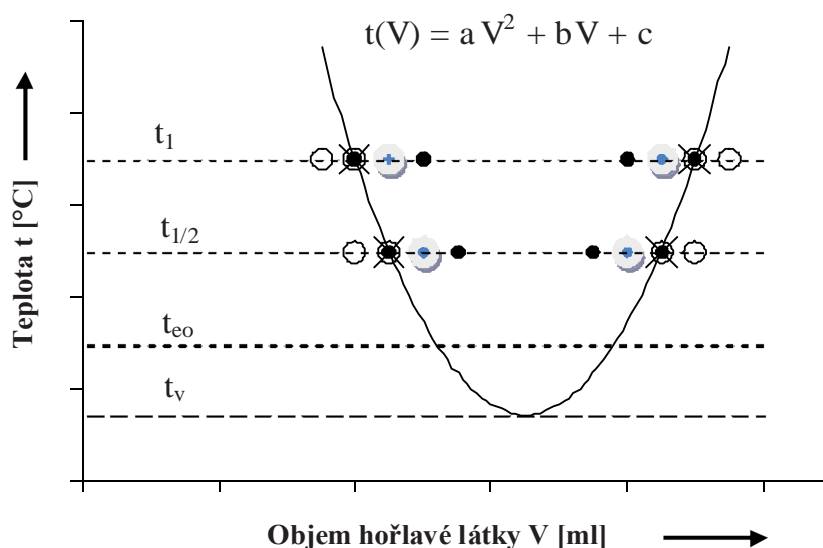
Tento příspěvek navazuje na sérii předchozích příspěvků [1 - 4, 6]. V tomto případě se zabývá odhadem nejistoty stanovení teploty vznícení  $t_v$  hořlavých plynů/par podle zkušební normy [5], konkrétně tzv. parabolickou metodou. Normový postup lze charakterizovat takto:

- 1) Zvolíme počáteční teplotu  $t_i$  (v elektr. pícce s vloženou 200 ml skleněnou Erlenkou baňkou se zuženým hrdlem) ( $10$  až  $20$ ) °C nad odhadovanou teplotu vznícení  $t_{vo}$  (např. z tabulek, srovnáním s obdobnými látkami atp), zkušební nádoba je poté zahřívána rychlostí ( $5 \pm 1$ ) °C/min. do doby než se dosáhne vznícení, Teploty se měří termočlánky (TČ) na baňce přes měřicí kartu PC od kterých máme kalibr. listy s nejistotami měřených teplot (TČ a jeho studeného konce),
- 2) zkušební baňku ohřejeme na takto určenou teplotu (teplotu udržuje přesný regulátor el. topení) a vstříkujeme hořlavou látku v krocích po ( $25 \pm 10$ )  $\mu$ l v případě kapaliny a ( $10 \pm 1$ ) ml v případě plynů až do doby, kdy je nalezena:
  - minimální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které nedošlo ke vznícení (čeká se vždy 5 min),
  - minimální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které došlo ke vznícení,

<sup>1</sup> Ing., Ph.D., MV - GR HZS ČR, Technický ústav PO, Písková 42, 143 01 Praha 4, e-mail: odvorak@mvcr.cz

- maximální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které nedošlo ke vznícení,
  - maximální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které došlo ke vznícení,
- 3) rozdíl mezi odhadovanou teplotou vznícení  $t_{vo}$  a teplotou  $t_l$  získanou v kroku 2 dělíme dvěma a zkušební baňku ohřejeme na tuto teplotu  $t_{1/2} = (t_{vo} - t_l)/2$  a vstříkujeme hořlavou látku v krocích po  $(25 \pm 10)$   $\mu\text{l}$  v případě kapalin a  $(10 \pm 1)$  ml v případě plynů až do doby, kdy je nalezena:
- minimální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které nedošlo ke vznícení,
  - minimální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které došlo ke vznícení,
  - maximální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které nedošlo ke vznícení,
  - maximální velikost zkušební dávky hořlavé látky, při které došlo ke vznícení,
- 4) naměřenými hodnotami teploty vznícení  $t$  (plné modré puntíky v grafu) k příslušným velikostem zkušebních dávek hořlavé látky  $V$  proložíme parabolickou křivku  $t(V) = aV^2 + bV + c$ ; pro proložení křivky musí být použito nejnižších a nejvyšších množství hořlavé kapaliny při teplotách  $t_l$  a  $t_{1/2}$ ,
- 5) z parabolické křivky vypočteme minimum  $t_v$ . Koeficienty  $a$ ,  $b$ ,  $c$  jsou vybrány tak, aby poskytly co nejvyšší shodu mezi body  $t(V)$  podle regresní křivky, viz obrázek 1.
- 6) nejméně dvěma pokusnými měřeními (s teplotou o  $2 \pm 1$  °C nižší ověříme, že vypočtené minimum  $t_v$  je nejnižší teplota, při které může nastat vznícení bez ohledu na množství hořlavé látky. Do grafu se vyznačí pokusné verifikující teploty při kterých vznícení nenastane (prázdné puntíky) .

Postup je patrný z následujícího obrázku 1.



**Obrázek 1:** Normový postup stanovení teploty vznícení  $t$  parabolickou metodou

Norma konstatuje, že s ohledem na podmínky měření nelze metodu podrobit klasické statistické analýze. Aby byly zohledněny všechny možné nejistoty (kalibrace, měření teploty, měření objemu) norma předepisuje, aby určená minim. teplota vznícení byla snížena o 1,5 % se zaokrouhlením na nejbližší vyšší celý stupeň Celsia.

## Odhad parametrů a,b paraboly

### Předpoklady

1. Pravděpodobnostní teplotní křivka výbušnosti v závislosti na objemu zk. dávky je přibližně parabolická, když:
  - při koncentracích plynů/par ve vzduchu v baňce v tzv. oblasti výbušnosti, tj. nad DMV = dolní mezí výbušnosti a pod HMV = horní mezí výbušnosti je každý zkušební pokus kladný (výbuch nastane,  $P = 1$ ),
  - při koncentracích pod DMV (snižováním) a nad HMV (zvyšováním koncentrace) pravděpodobnosti výbuchu prudce klesají k nule.
2. Výbuch po iniciaci výbušné směsi nastává uvnitř paraboly definované rovnicí

$$t = aV^2 + bV + c \quad (1)$$

když  $a > 0$ ,  $t$  je teplota a  $V$  je objem zkušební dávky.

3. Teplota vznícení je minimální hodnota  $t$ , y-ová souřadnice vrcholu paraboly (1) podle rovnice (2)

$$t_v = c - b^2 / (4a) \quad (2)$$

4. Jsou k dispozici 4 naměřené hodnoty - dvojice  $(t_i, V_i)$ , kterými hodláme proložit parabolu, viz tabulka 1.

**Tabulka 1:** Naměřené hodnoty  $(t_i, V_i)$  a funkce  $q_i(\beta)$

### Vlastní postup

měření i	Naměřené hodnoty ( $t_i, V_i$ )	Funkce $q_i(\beta)$
1	$(t_1, V_1)$	$-\sqrt{(\beta_0^2 + (t_1 - \beta_1)\beta_2)}$
2	$(t_{1/2}, V_2)$	$-\sqrt{(\beta_0^2 + (t_{1/2} - \beta_1)\beta_2)}$
3	$(t_{1/2}, V_3)$	$-\sqrt{(\beta_0^2 + (t_{1/2} - \beta_1)\beta_2)}$
4	$(t_1, V_4)$	$-\sqrt{(\beta_0^2 + (t_1 - \beta_1)\beta_2)}$

Objem zkušební dávky  $V$  lze vypočítat z kvadratické rovnice (1) podle vzorce (3)

$$V = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a(c-t)}}{2a} \quad (3)$$

Jak je patrné, jsou pro každou teplotu dvě řešení kromě vrcholu paraboly, kde je  $t = t_v$ .

Parametry paraboly určíme minimalizací následujícího výrazu (4) - součtu čtverců rozdílů naměřených hodnot  $V_i$  a velikostí  $V$  podle rovnice (3) vždy pro danou teplotu  $t_i$  a pro všechny  $a, b, c$  parametry [7],

$$\sum_{i=1}^4 \left( V_i + \frac{b}{2a} \mp \sqrt{\frac{b^2}{4a^2} - \frac{c - t_i}{a}} \right)^2 \quad (4)$$

Pro zjednodušení zápisu si definujeme nové parametry  $\beta = (\beta_0, \beta_1, \beta_2)$  takto:

$$\beta_0 = \frac{-b}{2a} \quad (5)$$

$$\beta_1 = c \quad (6)$$

$$\beta_2 = 1/a \quad (7)$$

Po dosazení nových parametrů do rovnice (4) a nezbytné úpravě budeme minimalizovat následující výraz (8) pro všechny parametry  $\beta_0, \beta_1, \beta_2$

$$\sum_{i=1}^4 (V_i - \beta_0 - q_i(\beta))^2 \quad (8)$$

kde

$q_i(\beta)$  nově zavedená funkce podle tab. č. 1

Minimalizaci výrazu (8) provedeme numerickým řešením následujících třech odvozených rovnic (9) až (11) o třech neznámých odvozením odhadů  $\beta = (\beta_0, \beta_1, \beta_2)$ , resp. určením  $\beta = (\beta_0, \beta_1, \beta_2)$  (soustavu nelze řešit explicitně).

$$\sum_{i=1}^4 (V_i - \beta_0 - q_i(\beta)) \left( 1 + \frac{\beta_0}{q_i(\beta)} \right) = 0 \quad (9)$$

$$\sum_{i=1}^4 (V_i - \beta_0 - q_i(\beta)) \left( 1 + \frac{\beta_2}{2q_i(\beta)} \right) = 0 \quad (10)$$

$$\sum_{i=1}^4 (V_i - \beta_0 - q_i(\beta)) \left( \frac{t_k - \beta_1}{2q_i(\beta)} \right) = 0 \quad (11)$$

## Závěr

Výslednou teplotu vznícení lze vypočítat z rovnice (12)

$$t_v = \beta_1 - \beta_0^2 / \beta_2 \quad \text{nebo z jejich odhadů podle} \quad \hat{t}_v = \hat{\beta}_1 - \hat{\beta}_0^2 / \hat{\beta}_2 \quad (12)$$

Je zřejmé, že nejistota odhadu konstant  $a, b$  se promítá i do nejistoty odhadu výsledné teploty vznícení. Rozptyl odhadu  $sv^2$  lze odhadnout pro  $t_v$  podle vztahu (13) a příslušný interval spolehlivosti s 95 % spolehlivostí podle (14).

$$s_v^2 = 4\hat{\beta}_0^2 \sum_{i=1}^4 \left(1 + \frac{\hat{\beta}_0}{q_i(\beta)}\right)^2 + 4\hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^4 \left(1 + \frac{\hat{\beta}_0}{q_i(\beta)}\right) \cdot \frac{\hat{\beta}_2}{2q_i(\beta)} + \sum_{i=1}^4 \left(\frac{\hat{\beta}_2}{2q_i(\hat{\beta})}\right)^2 + u_{c,kal,v}^2 + u_{c,kal,t}^2 \quad (13)$$

$$\hat{t}_v - 1,96 \cdot \sqrt{s_v^2} < t_v < \hat{t}_v + 1,96 \cdot \sqrt{s_v^2} \quad (14)$$

když význam jednotlivých symbolů je zřejmý.

Z časových důvodů nebyl proveden numerický pokus na známých naměřených datech v porovnání s nejistotou podle platné normy a s výpočtem parabolické regrese v Excelu na PC. Výpočet/porovnání budou uvedeny v následném článku.

### Použitá literatura

- [1] Dvořák, O.: Alternativní postup při normovém stanovení maximálního výbuchového tlaku hořlavých plynů a par. In *Požární ochrana 2001*. Ostrava: VŠB-TUO, 2001. s. 123-128.
- [2] DVOŘÁK, O.: Statistické vyhodnocení zkušebních metod stanovení KMV plynů a par podle ČSN 650322 a pr. EN1839. In *Požární ochrana 2002*. Ostrava: VŠB-TUO, 2002. s. 100-108.
- [3] Dvořák, O.: Možnosti statistického vyhodnocení výsledků laboratorních stanovení jakostních parametrů technických prostředků PO a hasiv pro potřeby certifikace. In *Požární ochrana 2005*. Ostrava: VŠB-TUO, 2005. s. 115-119.
- [4] Dvořák, O.: Statistické testy významnosti výsledků laboratorních zkoušek. In *Požární ochrana 2009*. Ostrava: VŠB-TUO, 2009. s. 107-115.
- [5] ČSN EN 14522:2006 Stanovení teploty vznícení plynů a par.
- [6] Dvořák, O. a kol: *Výzkumná zpráva o výsledcích řešení dílčího výzkumného úkolu DVÚ č. 5 v r. 2009*. Praha: Technický ústav PO, 2009.
- [7] ANDĚL, J.: *Matematická statistika*. Praha: SNTL.

